

PCT/US 04/25769

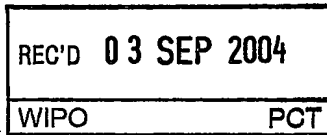
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 9月25日

出願番号  
Application Number: 特願2003-33370-5  
[ST. 10/C]: [JP2003-333705]



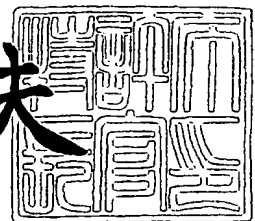
出願人  
Applicant(s): スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3041360

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1034216  
【提出日】 平成15年 9月25日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01B 17/00  
H01L 23/34

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内  
【氏名】 弘重 裕司

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内  
【氏名】 山崎 好直

【特許出願人】  
【識別番号】 599056437  
【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】  
【識別番号】 100099759  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青木 篤  
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】  
【識別番号】 100077517  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】  
【識別番号】 100087413  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】  
【識別番号】 100082898  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 209382  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9906846

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

熱伝導性発泡シートの形成に用いられるものであって、下記の成分：

少なくとも 1 種の（メタ）アクリル系単量体又はその部分重合体を含む熱重合性バインダ成分、

熱伝導性フィラー、

前記バインダ成分の熱重合開始剤、及び

発泡剤、

を組み合わせることを特徴とする熱重合可能な発泡シート形成性組成物。

**【請求項 2】**

前記（メタ）アクリル系単量体が、炭素数 20 以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル系単量体を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の発泡シート形成性組成物。

**【請求項 3】**

エステル部分の炭素数が 1～20 であるアクリル酸エステルを主成分とし、ガラス転移温度が 20℃以下であり、かつ重量平均分子量が 500 以上で 100,000 以下である、官能基を実質的に有しないアクリル系重合体をさらに含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発泡シート形成性組成物。

**【請求項 4】**

前記発泡剤が、無機発泡剤、有機発泡剤及び（又は）熱膨脹性マイクロカプセルを含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の発泡シート形成性組成物。

**【請求項 5】**

前記発泡剤が、（メタ）アクリル系単量体 100 重量部に対して 0.1～20 重量部の量で使用されることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の発泡シート形成性組成物。

**【請求項 6】**

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の発泡シート形成性組成物の熱重合成形体を含んでなることを特徴とする熱伝導性発泡シート。

**【請求項 7】**

前記熱重合性バインダ成分が架橋剤をさらに含み、前記バインダ成分の重合及び架橋によって形成されたバインダとしてのアクリル系重合体は、そのポリマー鎖の数平均分子量が 20 万未満であり、かつ周波数 1 Hz、20℃でのせん断貯蔵弾性率（ $G'$ ）が  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$  Pa であり、その損失正接（ $\tan \delta$ ）が 0.2～0.8 の範囲となるように架橋されたものであることを特徴とする請求項 6 に記載の熱伝導性発泡シート。

**【請求項 8】**

熱伝導率が 2 W/mK 以上であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の熱伝導性発泡シート。

**【請求項 9】**

空隙率が 5～50 体積％であることを特徴とする請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性発泡シート。

**【請求項 10】**

下記の工程：

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の発泡シート形成性組成物を調製する工程、

前記組成物をシートの形態に成形する工程、及び

前記シート成形工程と同時にもしくはその後に、前記組成物を加熱して前記バインダ成分の熱重合反応及び前記組成物の発泡反応を同時に実施する工程、  
を含んでなることを特徴とする熱伝導性発泡シートの製造方法。

**【請求項 11】**

前記シート成形工程を、ライナーの存在もしくは不存在において、カレンダー成形又はプレス成形によって実施することを特徴とする請求項 10 に記載の熱伝導性発泡シートの

製造方法。

【請求項 1 2】

前記加熱工程を 5 0 ～ 2 0 0 ℃の温度で実施することを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1  
に記載の熱伝導性発泡シートの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】発泡シート形成性組成物、熱伝導性発泡シート及びその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、熱伝導性シートの製造に関し、さらに詳しく述べると、熱伝導性発泡シートの形成に有用な発泡シート形成性組成物、そのような組成物の熱重合成形体である熱伝導性発泡シート及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

周知の通り、パーソナルコンピュータを含む各種の電子・電気機器において、そのような機器内の発熱性部品で発生した熱を外部に逃出させるため、例えばヒートシンク、放熱フィン、金属放熱板等の放熱部品が使用されている。また、発熱性部品と放熱部品の間に介在させて伝熱手段として作用させるために、各種の熱伝導性シートが使用されている。

## 【0003】

従来広く使用されている熱導電性シートは、シリコーン樹脂をバインダ成分として含有しかつ熱伝導性を高めるために熱伝導性フィラーを充填した熱伝導性シートである。しかし、シリコーン樹脂は、高価であること、硬化や加工に時間がかかることなどの問題があるほかに、この樹脂から発生する低分子量シロキサンが機器に付着して、接点不良の原因になるという問題が指摘されている。シリコーン樹脂に代わるバインダ成分としては、アクリル樹脂が考えられる。

## 【0004】

また、熱伝導性シートは、発熱性部品と放熱部品の間に挟み込んで使用するため、シートと各部品の界面の接触が熱伝導性の観点から重要である。すなわち、接触が十分でないと、界面での熱抵抗が高くなり、シートの熱伝導性が低下するからである。そこで、熱伝導性シートは、発熱性部品及び放熱部品のそれぞれにおいて認められる段差や窪みなどはもちろんのこと、それらの部品の表面に存在する微小な凹凸（マット面など）にも十分に追従し、接触可能でなければならない。そのために、熱伝導性シートには、柔軟性と密着性が要求される。また、部品への過度の力学的負荷を与えないために、低荷重で部品に密着させ得ることも熱伝導性シートには要求される。

## 【0005】

本発明者らは、バインダ成分としてアクリル樹脂を使用している発泡シートが熱伝導性シートとして好適なのではないかと考えたが、本発明の実施に適当な熱伝導性シートは未だ提案されていない。

## 【0006】

例えば、メチルメタクリレート単量体、可塑化単量体、重合開始剤及び発泡剤を混合した後、第1の加熱によって単量体を重合させて発泡剤含有の固体を作製し、次いで、得られた固体中の重合体を軟化させかつ発泡剤を活性化するのに十分な温度で第2の加熱を行うことによって発泡ポリメチルメタクリレートを製造する方法が開示されている（特許文献1）。しかし、このような発泡剤含有の固体（重合体）の場合、それに対して熱伝導性の向上のためにフィラーを高含有量で添加することは困難を伴う。また、重合反応と発泡反応を2段階で実施しているので、重合温度と発泡温度の間の温度差を大きくする必要があり、それぞれの反応の制御が困難であり、また、発泡温度の高温が重合体の特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

## 【0007】

ちなみに、発泡体の形をした熱伝導性シートとして、以下に列挙するようなものが特許文献で提案されている。

## 【0008】

連続気泡をもったポリオレフィン系樹脂からなる発泡体の気泡膜中に炭化ケイ素からなる放熱材を含有することを特徴とする放熱材料（特許文献2）。この放熱材料は、樹脂、放熱材及び発泡剤を加熱混練した後、プレス成形によってシート化し、さらに高温で加熱

することによって製造することができる。2段階の加熱工程が必要であるので、特許文献1と同様な問題がある。

#### 【0009】

40℃以上で発泡する発泡剤及び高熱伝導性フィラーを含む樹脂組成物から形成された発泡性高熱伝導層を少なくとも備えていることを特徴とする熱伝導材（特許文献3）。この熱伝導材は、アクリル重合体、熱伝導性フィラー、発泡剤等を溶剤中で混合して塗工溶液を調製した後、その塗工溶液を基材上に塗布し、加熱乾燥することによって製造することができる。塗工溶液の調製のために溶剤の使用が必須であるので、得られるシートの厚みを大きくすることができず、また、フィラー含有量の高いシートを作製することも困難である。

#### 【0010】

放熱ゲル又は放熱グリースからなる放熱材を、連続気泡を有する放熱基材に含浸させて海綿状放熱体を形成することを特徴とする放熱シート（特許文献4）。この放熱シートは、ウレタン発泡体にシリコン配合剤（熱硬化性シリコン樹脂及び熱伝導性フィラー）を含浸させた後、シリコン配合剤を加熱硬化させることによって製造することができる。シリコン配合剤をウレタン発泡体に含浸させる方法を採用しているので、発泡構造の制御は容易であるが、フィラー含有量の高いシリコン配合剤を含浸させることは困難である。

#### 【0011】

【特許文献1】米国特許第4,530,806号明細書

【特許文献2】特開平10-72534号公報

【特許文献3】特開2002-317046号公報

【特許文献4】特開2003-31980号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

本発明は、上記のような従来の技術の問題点を解決することを目的とする。

本発明の目的は、安価であり、製造が容易であり、熱伝導性に優れていることに加えて、柔軟性及び密着性を同時に満足させることができかつ低荷重で部品に密着させることのできる熱伝導性シートを提供することにある。

#### 【0013】

また、本発明の目的は、本発明の熱伝導性シートを安価にかつ容易に製造可能なシート形成性組成物を提供することにある。

#### 【0014】

さらに、本発明の目的は、本発明の熱伝導性シートを安価にかつ容易に製造する方法を提供することにある。

#### 【0015】

本発明の上記した目的やその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0016】

本発明は、その1つの面において、熱伝導性発泡シートの形成に用いられるものであって、下記の成分：

少なくとも1種の（メタ）アクリル系単量体又はその部分重合体を含む熱重合性バインダ成分、

熱伝導性フィラー、

前記バインダ成分の熱重合開始剤、及び

発泡剤、

を組み合わせることを特徴とする熱重合可能な発泡シート形成性組成物にある。

## 【0017】

また、本発明は、そのもう1つの面において、本発明による発泡シート形成性組成物の熱重合成形体から構成されてなることを特徴とする熱伝導性発泡シートにある。

## 【0018】

さらに、本発明は、そのもう1つの面において、下記の工程：

本発明による発泡シート形成性組成物を調製する工程、

前記組成物をシートの形態に成形する工程、及び

前記シート成形工程と同時にもしくはその後、前記組成物を加熱して前記バインダ成分の熱重合反応及び前記組成物の発泡反応を同時に実施する工程、  
を含んでなることを特徴とする熱伝導性発泡シートの製造方法にある。

## 【発明の効果】

## 【0019】

以下の詳細な説明から理解されるように、本発明によれば、安価であり、製造が容易であり、シート形成性組成物の調製に溶媒を使用する必要がなく、熱伝導性に優れていることに加えて、柔軟性及び密着性を同時に満足させることができかつ低荷重で部品に密着させることのできる熱伝導性シートを提供することができる。

## 【0020】

特に、本発明の熱伝導性シートは、発泡体であるために、柔軟性が高く、低荷重でも高い圧縮性を示すことができる。そのために、本発明の熱伝導性シートは、電子・電子機器等における実使用時に部品表面の凹凸構造などに対する形状追従性がよく、部品間に挟み込む際に少ない荷重でそれぞれの部品に密着させることができ、接触部品に対して過度の力学的負荷が与えられるのを防止することができる。一方、実使用時、圧縮された気泡が潰れることで、気泡の存在に原因した熱伝導率の低下が抑制され、所期の高レベルの熱伝導性を達成することができる。また、従来の技術の多くにおいては熱伝導性フィラーを多量に添加し得ないという問題があったが、本発明の熱伝導性シートの場合、熱伝導性フィラーを比較的に多量に含有した場合でも、そのシート形成性組成物が比較的粘度の低い状態を保つことができ、容易に混練・成形を行うことができるので、製造が容易である。さらに、本発明の熱伝導性シートは、発泡構造を有しているためにシートの柔軟性の低下を防止することができ、優れた圧縮特性を保つことができる。柔軟性と高熱伝導率とを兼ね備えた熱伝導性シートを本発明にしたがって提供できたことは、この技術分野において非常に注目すべきことである。

## 【0021】

また、本発明によれば、本発明の熱伝導性シートの製造に有用であり、そのシートを安価にかつ容易に製造可能であり、溶媒の使用を必要としないシート形成性組成物も提供することができる。

## 【0022】

さらに、本発明によれば、本発明の熱伝導性シートを安価にかつ容易に製造する方法を提供することができる。特に、溶液の形でシート材料を塗工する必要がないので、溶媒を使用する必要がなくなり、製造工程が短縮され、価格が低下し、環境汚染の心配もなくなる。また、(メタ)アクリル系単量体の熱重合反応と発泡反応を同一の加熱工程で実施できるので、工数の短縮を図ることができ、また、アクリル重合反応挙動に対して発泡反応を調整することで、熱伝導性シートとして好適な気泡構造を備えた発泡シートを得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

本発明による発泡シート形成性組成物、熱伝導性発泡シート及びその製造方法は、それぞれ、いろいろな形態で有利に実施することができる。以下、本発明をその好ましい実施形態について説明するけれども、本発明はこれらの実施形態に限定されないことは言うまでもない。

## 【0024】

本発明の発泡シート形成性組成物は、溶媒を実質的に用いない熱重合により熱伝導性発泡シートを形成するための組成物である。この組成物を使用することにより、従来の技術では得られなかったような高い熱伝導性と柔軟性を同時に有する新規な熱伝導性発泡シートを得ることが可能になる。本発明のシート形成性組成物は、熱伝導性発泡シートとして利用することができることに加えて、接着しようとする部位の間に液状のまま装填した後に加熱重合する熱伝導性接着剤として利用することもできる。なお、本発明のシート形成性組成物は、粘着性あるいは非粘着性のいずれであってもよい。

#### 【0025】

本発明の発泡シート形成性組成物は、下記の成分：

少なくとも1種の（メタ）アクリル系単量体又はその部分重合体を含む熱重合性バインダ成分、

熱伝導性フィラー、

前記バインダ成分の熱重合開始剤、及び

発泡剤、

を組み合わせることを特徴とする。以下、それぞれの構成成分について説明する。

#### 【0026】

##### 熱重合性バインダ成分

第1の成分は、熱重合性バインダ成分である。熱重合性バインダ成分は、少なくとも1種の（メタ）アクリル系単量体又はその部分重合体を必須成分として含有する。なお、以下に説明する熱重合開始剤もバインダ成分の一員とみなすこともできるが、本願明細書では別のグループの成分として説明する。

#### 【0027】

（メタ）アクリル系単量体又はその部分重合体のための（メタ）アクリル系単量体は特に限定されることはなく、一般に、アクリル系重合体を形成するために使用するどのような単量体であってもよい。具体的には、（メタ）アクリル系単量体は、炭素数が20以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル系単量体が好適に用いられ、より詳細には、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また、得られる熱伝導性組成物の凝集力を高めるために、ホモポリマー（単独重合体）のガラス転移温度が20℃以上である（メタ）アクリル系単量体を併用することも好ましい。このような単量体としては、アクリル酸及びその無水物、メタクリル酸及びその無水物、イタコン酸及びその無水物、マレイン酸及びその無水物などのカルボン酸及びそれらの対応する無水物が挙げられる。また、ホモポリマーのガラス転移温度が20℃以上である（メタ）アクリル系単量体の他の例としては、シアノアルキル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、N、N'-ジメチルアクリルアミドなどの置換アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリジン、アクリロニトリルなどのような極性を有する窒素含有材料が含まれる。さらに他の単量体には、トリシクロデシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（メタ）アクリレート、塩化ビニルなどが含まれる。なお、ガラス転移温度が20℃以上である（メタ）アクリル系単量体は、好ましくは、炭素数が20以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル系単量体100重量部当たり100重量部以下の量で含まれる。

#### 【0028】

熱重合性バインダ成分として、上記したような（メタ）アクリル系単量体に代えて、あるいはそれと一緒に、（メタ）アクリル系単量体の部分重合体を使用することもできる。

（メタ）アクリル系単量体は、一般に、そのままでは粘度が低いので、（メタ）アクリル系単量体を含むバインダ成分に熱伝導性フィラーを混合したときに、フィラーが沈降してしまうことがある。このような場合には、（メタ）アクリル系単量体を予め部分重合して



増粘しておくことが好ましい。部分重合は、熱重合性バインダ成分として、約100～10,000センチポアズ(cP)程度の粘度が得られるように行なわれることが好ましい。部分重合は、種々の重合方法を使用して行うことができ、例えば、熱重合、紫外線重合、電子線重合、γ線照射重合、イオン化線照射などを挙げることができる。

#### 【0029】

(メタ)アクリル系単量体の部分重合には、一般に、熱重合開始剤又は光重合開始剤が用いられる。熱重合開始剤としては、ジアシルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類、パーオキシジカーボネート類などの有機過酸化物フリーラジカル開始剤を用いることができる。具体的には、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキシドなどが挙げられる。あるいは、パースルフェート/ビスルファイトの組み合わせでもよい。

#### 【0030】

また、部分重合のための光重合開始剤としては、ベンゾインエチルエーテルやベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル類、アニソイン(anisoin)エチルエーテル及びアニソインイソプロピルエーテル、ミヒラーケトン(4,4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン)、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(例えば、サルトマー(Sartomer)からのKB-1、チバスペシャルティーケミカル(Ciba-Specialty Chemical)からの「イルガキュア™(Irgacure™)」651)、2,2-ジエトキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン類が挙げられる。その他に、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換α-ケトール類、2-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド類、1-フェノン-1,1-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性オキシム系化合物が挙げられる。あるいは、以上述べた熱重合開始剤又は光重合開始剤の任意の組み合わせも用いることができる。

#### 【0031】

部分重合のための上述のような重合開始剤の量は、特に限定されないが、通常、(メタ)アクリル系単量体100重量部に対して約0.001～5重量部の範囲である。

#### 【0032】

さらに、部分重合において、得られる部分重合体に含まれる重合体の分子量及び含有量を制御するために、連鎖移動剤を用いて部分重合を行うことができる。連鎖移動剤の好適な例として、メルカプタン類、ジサルファイド類、四臭化炭素、四塩化炭素又はそれらの組み合わせなどが挙げられる。連鎖移動剤は、使用されるならば、通常、(メタ)アクリル系単量体100重量部に対して約0.01～1.0重量部の量で使用される。

#### 【0033】

##### 熱伝導性フィラー

本発明の発泡シート形成性組成物は、得られる熱伝導性発泡シートに対して優れた熱伝導性を付与するため、熱伝導性フィラーを含有する。従来の紫外線などによる光重合によるシート形成性組成物では、重合のための光透過性を確保するために白色フィラーで45体積%未満、有色フィラーで10体積%未満の量でしか熱伝導性フィラーを含有することができなかったが、本発明のシート形成性組成物は、熱重合によりシート化のための重合を行うため、組成物中にフィラーの色によらず、シート形成性組成物の全体積を基準にして10体積%以上の量で、好ましくは約10～90体積%の量で、熱伝導性フィラーを含有することができる。また、熱伝導性フィラーの量は、さらに好ましくは、約30～90体積%の範囲である。熱伝導性フィラーの量が10体積%未満であると、熱伝導率が低くなり、90体積%を超えると、シートの凝集強さが弱くなるからである。

#### 【0034】

熱伝導性フィラーとしては、セラミックス、金属酸化物、金属水酸化物、金属などを使用できる。具体的には、熱伝導性フィラーには、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ホウ

素、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ケイ素、ホウ素化チタン、カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、ダイヤモンド、ニッケル、銅、アルミニウム、チタン、金、銀などが挙げられる。結晶形は、六方晶や立方晶など、それぞれの化学種がとるいかなる結晶形を使用することもできる。

#### 【0035】

シートの強度を向上するために、シラン、チタネートなどで表面処理したフィラーを用いてもよい。また、フィラー表面にセラミックス、ポリマーなどで耐水コート、絶縁コートなどのコーティングを施したフィラーを用いてもよい。また、フィラーの表面処理は、表面処理剤のインテグラブルブレンド法により行なってもよい。即ち、熱重合性バインダ成分と表面処理剤を混合した後、フィラーを添加、混合することによるフィラーの表面処理、または、熱重合性バインダ成分とフィラーとの混合物に表面処理剤を添加、混合することによるフィラーの表面処理がこの方法である。

#### 【0036】

フィラーの粒径は、通常、約  $500\mu\text{m}$  以下である。フィラーの粒径が大きすぎると、シート強度が低下する。また、より大きい粒子の群と、より小さい粒子の群を組み合わせることが好ましい。より大きい粒子の群の間により小さい粒子の群が存在して、充填可能なフィラー量を多くすることができるからである。このような場合に、より大きい粒子の群の粒径は約  $10\sim 150\mu\text{m}$  であり、より小さい粒子の群の粒径はより大きい粒子の群の粒子より小さく、 $10\mu\text{m}$  未満であることが好ましい。なお、用語「粒径」とは、フィラーの重心を通過する直線として計測したときに最も長い長さの寸法を意味する。

#### 【0037】

フィラーの形状は規則的な形状又は不規則な形状であるが、例えば、多角形状、立方体状、楕円状、球形、針状、平板状、フレーク状、ロッド状、ウィスカー状あるいはこれらの組み合わせの場合が挙げられる。また、複数の結晶粒子が凝集した粒子であってもよい。フィラーの形状は、熱重合性バインダ成分の粘度及び重合後の最終的な熱伝導性組成物あるいは熱伝導性シートの加工のしやすさで選択される。

#### 【0038】

さらに、電磁波吸収性を付与するために、電磁波吸収性フィラーを加えることもできる。電磁波吸収性フィラーとして、 $\text{Ni-Zn}$  フェライト、 $\text{Mg-Zn}$  フェライト、 $\text{Mn-Zn}$  フェライトなどのソフトフェライト化合物、カルボニル鉄、 $\text{Fe-Si-Al}$  合金（センダスト）などの軟磁性金属、カーボンなどが挙げられる。電磁波吸収性フィラーも熱伝導性フィラーなので、電磁波吸収性フィラーは、単独で用いてもよいし、熱伝導性フィラーと混合して使用してもよい。

#### 【0039】

##### 熱重合開始剤

本発明の発泡シート形成性組成物は、(メタ)アクリル系単量体の重合を開始させるため、あるいは(メタ)アクリル系単量体の部分重合体のさらなる重合を開始させるため、熱重合開始剤を含有する。熱重合開始剤は、通常、上記した熱重合性バインダ成分と一緒に添加される。もしも(メタ)アクリル系単量体を部分重合した状態で使用する場合には、部分重合後、その部分重合体又はその単量体と部分重合体の混合物に熱重合開始剤を添加する。

#### 【0040】

熱重合開始剤としては、有機過酸化化合物を有利に使用することができる。ジアシルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類、パーオキシジカーボネート類などの有機過酸化化合物フリーラジカル開始剤を用いることができる。具体的には、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(4-tert-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、tert-ブチルヒドロパーオキシドなどが挙げられる。あるいは、パースルフェート/ビスルファイトの組み合わせでもよい。熱重合性バインダ成分とともに使用される熱重合開始剤の量は、(メタ)アク

リル系単量体又はその部分重合体又はその単量体と部分重合体の混合物 100 重量部に対して、通常、約 0.001～5 重量部の範囲である。熱重合開始剤の添加量が 0.001 重量部を下回ると、もはや所期の熱重合を達成することができなくなり、反対に 5 重量部を上回ると、熱重合開始剤の種類によっては、生成ラジカルのケージ内再結合による気体の発生、または水素引抜きによる架橋反応の増大といった問題が発生する。熱重合開始剤の添加量は、好ましくは、約 0.05～3 重量部の範囲である。

#### 【0041】

##### 発泡剤

本発明の発泡シート形成性組成物は、(メタ)アクリル系単量体又はその部分重合体を熱重合させるとき、その熱重合反応と同時に発泡反応を起こさせるため、発泡剤を含有する。

#### 【0042】

本発明の実施において使用する発泡剤は、特に限定されるものではなく、プラスチック材料に一般的に使用されている発泡剤を包含する。適当な発泡剤は、加熱によってガスを発生する化学発泡剤であり、例えば、無機発泡剤、有機発泡剤、熱膨脹性マイクロカプセルなどである。さらに具体的に説明すると、適当な無機発泡剤の例は、炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどであり、適当な有機発泡剤の例は、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)などのニトロソ系発泡剤、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)(OB SH)、3, 3'-ジスルホンヒドラジドジフェニルスルホン、トルエンジスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラゾン、p, p'-チオビス(ベンゼンスルホニルヒドラゾン)、p-トルエンスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジドなどのスルホヒドラジド系発泡剤、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド(ADCA)、アゾジカルボン酸バリウム、ジエチルアゾジカルボキシレートなどのアゾ系発泡剤、更には上記発泡剤を組み合わせた複合剤としてエクセラー(永和化成社製、DPT/ADCA系複合発泡剤)、スパンセル(永和化成社製、ADCA/OB SH系複合発泡剤)などであり、また、適当な熱膨脹性マイクロカプセルの例は、マツモトマイクロスフィアードシリーズ(松本油脂製薬社製)、セルパウダー(永和化成社製)などである。これらの発泡剤は、単独で使用してもよく、2種以上の発泡剤を混合して使用してもよい。発泡剤は、通常、(メタ)アクリル系単量体 100 重量部に対して約 0.1～20 重量部の量で使用される。発泡剤の量が 0.1 重量部を下回ると、十分な量の気泡が得られないといった問題が発生し、反対に 20 重量部を上回ると、気泡の量が多くなり、十分な凝集力をもったシートが得られないといった問題が発生する。発泡剤の添加量は、好ましくは、(メタ)アクリル系単量体 100 重量部に対して約 0.3～10 重量部の範囲である。

#### 【0043】

さらに、上記発泡剤に対して、発泡助剤を用いて分解温度を適度に調整する場合がある。発泡助剤の例は、尿素系助剤、サリチル酸、ステアリン酸、ラウリン酸などの有機酸系助剤、脂肪酸の亜鉛、カルシウム、鉛、バリウム塩などの金属系助剤などである。

#### 【0044】

##### その他の成分

本発明の発泡シート形成性組成物は、上記した成分に加えて、その他の成分を任意に含有することができる。

#### 【0045】

##### 架橋剤:

熱伝導性組成物をシート状に加工したときなどの強度を上げるために架橋剤を用いることができる。架橋剤としては、熱によって活性化され得る架橋剤を用いることができる。アルキル基中に 1～4 個の炭素原子を有する低級アルコキシレート化アミノホルムアルデヒド縮合物、ヘキサメトキシメチルメラミン(例えば、アメリカン・シアナミド社の「シメル™(Cymell™)」303)又はテトラメトキシメチル尿素(例えば、アメリカン・シア

ナミド社の「ビートル™ (Beetle™)」65) 又はテトラブトキシメチル尿素 (「ビートル™」85) が含まれる。他の有用な架橋剤には1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートなどの多官能アクリレートが含まれる。これらの架橋剤は、単独で使用してもよく、2種以上の架橋剤を組み合わせ使用してもよい。架橋剤は、通常、単量体100重量部に対して約0.001~5重量部の量で用いられる。

#### 【0046】

連鎖移動剤:

熱重合性バインダ成分の重合において、得られるアクリル系重合体の分子量を制御するために、連鎖移動剤を用いることもできる。このような連鎖移動剤として、メルカプタン類、ジサルファイド類、四臭化炭素、四塩化炭素などが挙げられる。連鎖移動剤は、使用されるならば、通常、(メタ)アクリル系単量体又はその部分重合体100重量部に対して、約0.01~1.0重量部の量で使用される。

#### 【0047】

以上のような追加の成分に加えて、本発明の発泡シート形成性組成物は、その熱伝導性を阻害しないかぎり、粘着付与剤、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、沈降防止剤、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴムなどの増粘剤、超微粉シリカなどのチクソトロピー剤、界面活性剤、整泡剤、消泡剤、着色剤、導電性粒子、静電気防止剤、有機微粒子、セラミックスバブルなどの添加剤を含むことができる。これらの添加剤は、単独で使用してもよく、2種以上の添加剤を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0048】

以上に説明したような熱重合可能な発泡シート形成性組成物を使用して、本発明の熱伝導性発泡シートを製造することができる。本発明の発泡シートは、それが本発明のシート形成性組成物の熱重合によって成形体の形で形成される限りにおいて特に製造方法が限定されるものではない。本発明の熱伝導性発泡シートは、好ましくは、下記の工程:

発泡シート形成性組成物を調製する工程、

前記組成物をシートの形態に成形する工程、及び

前記シート成形工程と同時にもしくはその後、前記組成物を加熱して前記バインダ成分の熱重合反応及び前記組成物の発泡反応を同時に実施する工程、  
を経て製造することができる。

#### 【0049】

最初の工程で、発泡シート形成性組成物を調製する。この調製は、上記した(メタ)アクリル系単量体又は(メタ)アクリル系単量体を部分重合して得た部分重合体あるいはかかる単量体と部分重合体との混合物を含む熱重合性バインダ成分、熱伝導性フィラー、熱重合開始剤、発泡剤及び、場合により、架橋剤、表面処理剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤を混合して、熱重合性混合物(熱伝導性組成物前駆体)を形成することによって行うことができる。

#### 【0050】

この調製工程において、(メタ)アクリル系単量体は、分子内に酸性、中性、塩基性のいかなる極性を有するものを使用できる。また、熱伝導性フィラーは酸性、中性、塩基性のいかなる極性を有するものも使用できる。(メタ)アクリル系単量体と熱伝導性フィラーの組み合わせは、極性が同一でもよく、異なってもよい。さらに、熱重合開始剤は、上記の部分重合体について記載したのと同じのものが用いられる。また、半減期の異なる2種以上の熱重合開始剤を用いて熱重合性混合物を形成してもよい。発泡剤は、前記した通りである。

#### 【0051】

次いで、上記のようにして調製した熱伝導性組成物前駆体をプラネタリーミキサーなどで脱気混合する。得られた熱重合性混合物は、接着しようとする部位の間に液状のまま装填した後に約50~200℃で加熱重合することにより熱伝導性接着剤として利用することができる。あるいは、熱重合性混合物を約50~200℃程度に加熱して熱重合反応を

実施することにより本発明の熱伝導性発泡シートが得られる。加熱時間は、所望とする熱重合に応じて広い範囲で変更することができる。本発明では、このようにして熱重合反応のための加熱を行う時、発泡剤に由来する発泡反応が同時に引き起こされる。すなわち、1回の加熱工程で、熱重合反応と発泡反応を同時に（あるいはほぼ同時に）実施することができる。

#### 【0052】

熱伝導性発泡シートを製造する場合、熱重合は、好ましくはライナーのような支持表面上にシート形成性組成物を塗布又はコーティングし、カレンダー成形やプレス成形によりシート化してから行なわれ、それにより、本発明の熱伝導性発泡シートを得ることができる。その際、酸素による重合の阻害が起こらないように、窒素などの不活性雰囲気中でシート化を行ってもよい。本発明によると、従来技術と比較して、非常に高い充填率で熱導電性フィラーを充填することができるので、 $2\text{ W/m K}$ 以上といった高い熱伝導性を有するシートとすることができる。

#### 【0053】

また、本発明の熱伝導性シートは、発泡構造を有しており、その空隙率は、通常、熱伝導性シートの全体積を基準にして約5～50体積%の範囲であり、好ましくは、約10～40体積%の範囲である。熱伝導性発泡シートにおいて、その空隙率が5体積%を下回ると、含まれる気泡が少なすぎて、柔軟性と高熱伝導率を兼ねそなえた所期のシートをもら得ることができなくなり、反対に50体積%を上回ると、十分な凝集力をもったシートが得られないといった問題が発生する。ここで、熱伝導性発泡シートの「空隙率」は、次のようにして定義することができる。

#### 【0054】

熱伝導性発泡シート（試料）の体積を $V\text{ (cm}^3\text{)}$ 、試料の質量を $m\text{ (g)}$ とし、さらに、試料中の空隙及びバインダの体積をそれぞれ $V_P$ 及び $V_B$ とし、かつ空隙及びバインダの比重をそれぞれ $d_P\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 及び $d_B\text{ (g/cm}^3\text{)}$ とすると、次の2つの式が導かれる。

$$V = V_P + V_B$$

$$m = d_P V_P + d_B V_B$$

但し、 $d_P$ は $d_B$ と比較して極めて小さいので、

$$m = V_B \cdot d_B$$

で表すことができる。よって、空隙率（体積%）は、次式にしたがって計算することができる。

$$\begin{aligned} \text{空隙率 (体積\%)} &= V_P / V \times 100 = (V - V_B) / V \times 100 \\ &= \{1 - m / (V \cdot d_B)\} \times 100 \end{aligned}$$

#### 【0055】

本発明の熱伝導性発泡シートは、電子部品、特にパワートランジスタ、グラフィックIC、チップセット、メモリ、中央処理装置（CPU）などの半導体・電子部品に対するヒートシンクや放熱器への接着に用いることができる。熱伝導性発泡シートの厚さは主に適用個所の熱抵抗を考慮して決定する。熱抵抗を小さくすることから、通常、シートの厚さは5mm以下であることが好ましいが、より大きな発熱部品と放熱部品の間隙に充填する場合や、部品表面の凹凸への追従のため5mmを超える厚みのシートが適している場合もある。5mmを超える厚みのシートが適している場合、シートの厚さはより好ましくは10mm未満である。シートの厚さの下限は、通常、約0.2mmである。

#### 【0056】

本発明の熱伝導性発泡シートは、その発泡シートの表面及び（又は）内部に追加の部材をさらに有していてもよい。例えば、熱伝導性のシート形成性組成物の層を、そのような組成物に対して剥離性を有するか又は剥離処理した支持体又は基材上に形成することにより、複合されたかもしくは積層された熱伝導性発泡シートを提供することができる。このような場合には、使用時に支持体又は基材から剥離することにより、熱伝導性発泡シートを自立性フィルムとして用いることが可能である。さもないければ、熱伝導性発泡シートは

、シートの強度を向上させるために支持体又は基材上に固定された状態で使用されるものであってもよい。支持体又は基材の例としては、ポリマーフィルムがあり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリメチルテルペン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、芳香族アミドなどのフィルムを使用することができる。耐熱性が特に要求される場合には、ポリイミドフィルム又はポリアミドイミドフィルムが好ましい。また、これらの支持体又は基材中に熱伝導性フィラーを含有させて熱伝導性をさらに上げることできる。また、支持体又は基材としては、アルミニウムや銅などの金属箔、ガラス繊維、炭素繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維あるいはこれらの繊維に金属コートをしたものから形成された織布、不織布又はスクリムを挙げることができる。支持体又は基材は、熱伝導性シートの片面もしくは両面上に存在してよく、さもないと熱伝導性発泡シートの内部に埋設されてもよい。

#### 【0057】

本発明による熱重合可能なシート形成性組成物は、熱伝導性フィラーの含有量が高く、熱伝導性が良好である。特にこの組成物を熱伝導性発泡シートに加工して使用する場合、熱伝導性ととも、引張強度及び圧縮特性などの力学的特性も使用上重要な特性である。すなわち、熱伝導性発泡シートの貼り付け又は貼り直しの際に、シートが切れることがないように十分に高い引張り強度を有する必要がある、また、電子機器に組み込んだ際に電子部品に過度の負荷がかからないように十分に低い圧縮応力を有することが要求される。好適な力学特性を示す熱伝導性シートを得るためには、バインダを構成するアクリル系重合体の化学構造を制御することが重要となる。本発明者らは、絡み合いの少ないアクリルポリマー鎖を多官能アクリレートなどの架橋剤で架橋させることでバインダとして好適なアクリル系重合体となることを発見した。

#### 【0058】

熱伝導性フィラーが約30～90体積%になるように配合された熱伝導性発泡シートにおいては、バインダとしてのアクリル系重合体の粘弾性特性は、周波数1 Hz、室温(20℃)でのせん断貯蔵弾性率( $G'$ )が約 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$  Paであり、その損失正接( $\tan \delta$ )が約0.2～0.8の範囲であることがよい。この粘弾性特性は好適な架橋の範囲を表わしている。一方、ポリマー鎖の絡み合いの程度はその分子量に大きく依存しており、低分子量のものは絡み合いの少ないポリマー鎖となる。そこで、架橋していないポリマー鎖を考えた場合、好適な絡み合いの程度を与える数平均分子量は約20万未満である。

#### 【0059】

せん断貯蔵弾性率( $G'$ )が上記範囲よりも低いと、引張り強度が低すぎ、一方、上記範囲よりも高いと、一定の圧縮応力での圧縮歪みが低く、すなわち、一定歪みでの圧縮応力が高くなりすぎる傾向がある。また、損失正接( $\tan \delta$ )が上記範囲よりも低いと、圧縮歪みが低く、上記範囲よりも高いと、引張り強度が低くなりすぎる傾向がある。

#### 【0060】

すなわち、バインダのアクリル系重合体は上記(メタ)アクリル系単量体から得られるアクリル系重合体であって、ポリマー鎖の数平均分子量が約20万未満であり、かつ、周波数1 Hz、20℃でのせん断貯蔵弾性率( $G'$ )が約 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$  Paであり、その損失正接( $\tan \delta$ )が約0.2～0.8の範囲となるように架橋されたものである。

#### 【0061】

一般的に熱ラジカル重合において低分子量の重合物を得る方法には、熱重合開始剤の量を増量すること、使用する熱重合開始剤の分解温度に対してより高温で重合させること、連鎖移動剤を用いることが挙げられる。これらの条件では反応開始初期において発生するラジカル量が多くなったり、発生したラジカルを重合の為に有効に消費できる結果、低分子量の重合物が得られる。具体的には、

- (1) 熱重合開始剤を(メタ)アクリル系単量体100重量部に対して0.1~10重量部添加し、重合させた場合に、
  - (2) 熱重合開始剤にラウロリルパーオキシド(10時間半減分解温度61.6℃)を使用し、80~200℃で重合させた場合に、
  - (3) 連鎖移動剤を0.01~0.1重量部添加し、重合させた場合に、又は
  - (4) 上記の方法を組み合わせる重合した場合に、
- 分子量が20万未満に良好に制御されたアクリル系重合体を得ることができる。このような条件下に、(メタ)アクリル系単量体100重量部に対して0.01~5重量部の量の架橋剤を用いることで、上記粘弾性特性を有するアクリル系重合体を得られる。

#### 【0062】

熱伝導性フィラーを多く含有し熱伝導性が高い本発明のシート形成性組成物において、従来の可塑剤の代わりに特定の低分子量アクリル系重合体を用いることで、柔軟性、可とう性及び使用時の密着性を高め、結果として、接触界面での熱抵抗が減少し熱伝導性の高い組成物を得ることができることも発見された。本発明のシート形成性組成物における熱伝導性フィラーの含有量が多ければ多いほど、低分子量アクリル系重合体を用いない場合に比べて低分子量アクリル系重合体の上記の効果は顕著に現れる。さらに、この低分子量アクリル系重合体は、従来の可塑剤と比較し、組成物との相容性が高いため染み出しもなく、従来の可塑剤よりも高分子量であるために実質的に揮発しないことから使用時の汚染がないという利点がある。

#### 【0063】

本発明の実施において上述の可塑剤として使用できる低分子量アクリル系重合体は、常温で液状であり、T<sub>g</sub>が20℃以下である。このようなアクリル系重合体は、アクリル酸エステル単量体を主成分としたものであり、エステル部分の炭素数が1~20のものである。エステル部分の炭素数が1~20のアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシルおよびアクリル酸ステアシル等のアクリル酸アルキルが挙げられる。これらの中の1種類又は2種類以上を併用してもよい。また、低分子量アクリル系重合体には、前記アクリル酸エステル以外にこれと共重合可能な単量体を共重合させることも可能である。共重合可能な単量体としては、例えば、メタクリル酸エステル、 $\alpha$ -オレフィン類、ビニルエステル類およびビニルエーテル類などのビニル系単量体が挙げられる。低分子量アクリル系重合体は、水性媒体中での懸濁重合や乳化重合、有機溶剤中での溶液重合、あるいは塊状重合など通常の方法で製造することができる。アクリル系重合体のガラス転移温度は20℃以下であり、好ましくは0℃以下である。また、重量平均分子量は500以上100,000以下であり、また、700以上20,000以下であることが好ましい。ガラス転移温度が20℃より高いと、柔軟性および密着性の高い熱伝導性発泡シートが得られない。また、重量平均分子量が100,000を越えると、十分な可塑性が発現されないため、熱伝導性発泡シートへの加工性が悪くなり、一方、500未満であると、シートの凝集力が低下し取り扱い性が悪くなる。なお、低分子量アクリル系重合体は、上記のような連鎖移動剤を(メタ)アクリル系単量体100重量部に対して0.01~1.0重量部の量で用いるなどして製造することができる。さらに、本発明の熱伝導性組成物前駆体の重合時、特に、部分重合を行うときに、連鎖移動剤を添加するなどして、その場で、可塑剤として適する低分子量アクリル系重合体を組成物中に形成することもできる。

#### 【0064】

低分子量アクリル系重合体の添加量は、単量体又は部分重合体100重量部に対し、通常、約1~100重量部であり、好ましくは、約5~70重量部である。1重量部よりも少ないと、可塑剤としての効果がなくなる。また、100重量部よりも多いと粘着性が過剰になり取り扱い性が悪化し、かつ、引張り強度などの物理的強度も低下する。

## 【0065】

なお、低分子量アクリル系重合体についての用語「実質的に官能基を有しないアクリル系重合体」とは、(メタ)アクリル系単量体又はその部分重合体中に、熱重合開始剤や架橋剤と反応するような官能基を実質的に有しないことを意味する。

## 【実施例】

## 【0066】

引き続き、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものでないことは言うまでもない。

## 【0067】

## 実施例 1

熱伝導性発泡シートの作製:

最初に、100重量部の2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)と0.04重量部の紫外線重合開始剤(2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、商品名「イルガキュア<sup>TM</sup> 651」、チバスペシャルティケミカル社製)をガラス容器中で混合した後、窒素ガス雰囲気中で、300~400nmの波長に最大強度を持つ紫外線光源を用いて3mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を低圧水銀ランプから照射した。粘度約1000センチポアズ(cP)の、(メタ)アクリル系単量体の部分重合体を得られた。この部分重合体は、単量体全体量のうち10~20%が重合したため、増粘された液状物であった。

## 【0068】

次いで、下記の第1表に記載の成分を下記の配合量で用意し、各成分をミキサーで脱気混練した。得られた混合物(シート形成性組成物)を、シリコン離型剤を塗布したポリエチレンテレフタレート(PET)ライナー2枚で挟み、厚さ0.8mmにカレンダー成形した。得られたシート状成形体を140℃のオーブンで15分間加熱することにより熱重合反応を行った。この加熱工程によって、混合物中の部分重合体の熱重合反応が進行するとともに、発泡剤に由来する発泡反応が同時に引き起こされた。反応の終結によって、厚さ1.3mm(ライナーを除く)の熱伝導性発泡シートが得られた。

## 【0069】

評価試験:

上記のようにして作製した熱伝導性発泡シートについて、(1)空隙率、(2)圧縮率20%で圧縮した時の荷重及び(3)熱伝導性の3項目に関して試験した。試験手順は、下記の通りである。

## 【0070】

## (1) 空隙率の測定

熱伝導性発泡シートをライナーから剥離し、10mm×10mmの矩形試料に裁断した。試料の体積V(cm<sup>3</sup>)及び質量m(g)を測定するとともに、気泡構造を有しない下記の比較例1の試料の比重d(g/cm<sup>3</sup>)も測定し、これらの測定値を次式に導入して空隙率(体積%)を求めた。

$$\text{空隙率(体積\%)} = \{1 - m / (V \cdot d)\} \times 100$$

下記の第1表に記載するように、空隙率は、29.1体積%であった。

## 【0071】

## (2) 圧縮率20%で圧縮した時の荷重の測定

熱伝導性発泡シートをライナーから剥離し、10mm×10mmの矩形試料に裁断した。試料を0.5mm/分の速度で圧縮した際の荷重と厚さの変化を測定し、次式により圧縮率を求めた。

$$\text{圧縮率(\%)} = (\text{初期厚さ} - \text{圧縮時の厚さ}) / \text{初期厚さ}$$

次いで、圧縮率と荷重の関係を示すグラフを作成し、その近似曲線より20%圧縮時の荷重(N/cm<sup>2</sup>)を求めた。なお、圧縮率を20%に設定したのは、熱伝導性シートはその実使用時に通常約20%圧縮して使用されるからである。

下記の第1表に記載するように、圧縮率20%で圧縮した時の荷重は、6.9N/cm



<sup>2</sup>であった。

【0072】

(3) 熱伝導性の測定

熱伝導性発泡シートをライナーから剥離し、10mm×11mmの矩形試料に裁断した。社内で作製した熱伝導率測定器を使用して、発熱体と冷却板の間に試料を挿み、7N/cm<sup>2</sup>の一定荷重をかけた状態で4.76Wの電力を印加した。発熱体と冷却板の温度差を測定し、次式より熱抵抗(degC・cm<sup>2</sup>/W)を求めた。

熱抵抗=温度差(degC)×面積(cm<sup>2</sup>)/電力(W)

下記の第1表に記載するように、熱抵抗は、6.75degC・cm<sup>2</sup>/Wであった。

【0073】

比較例1

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、比較のため、発泡構造を有しない熱伝導性シートを作製した。

【0074】

下記の第1表に記載の成分を下記の配合量で用意し、各成分をミキサーで脱気混練した。得られた混合物を前記実施例1に記載のように2枚のPETライナーで挟み、厚さ0.8mmにカレンダー成形した。得られたシート状成形体を140℃のオーブンで15分間加熱することにより熱重合反応を行った。この加熱工程によって、混合物(シート形成性組成物)中の部分重合体の熱重合反応が進行したが、発泡剤を添加していないので、発泡反応は引き起こされなかった。反応の終結によって、厚さ1.3mm(ライナーを除く)の熱伝導性シートが得られた。

【0075】

得られた熱伝導性シートについて、前記実施例1に記載の手順にしたがって、(1)空隙率、(2)圧縮率20%で圧縮した時の荷重及び(3)熱伝導性の3項目に関して試験した。下記の第1表に記載するような試験結果が得られた。

【0076】

【表 1】

第1表

	実施例 1	比較例 1
バインダ成分 (重量部)		
部分重合体	40	40
2EHA	60	60
HDDA	0.3	0.3
Irganox <sup>TM</sup> 1076	0.3	0.3
TMCH	0.8	0.8
ネオセルボン <sup>TM</sup> N#5000	1.0	—
シート形成性組成物 (体積部)		
バインダ成分	40	40
熱伝導性フィラー成分 (全体)	60	60
炭化ケイ素	40	40
水酸化アルミニウム	20	20
空隙率 (体積%)	29.1	0
20%圧縮時の荷重 (N/cm <sup>2</sup> )	6.9	83.5
熱抵抗 (degC・cm <sup>2</sup> /W)	6.75	6.15

【0077】

[脚注]

2-EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

HDDAは: 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

Irganox<sup>TM</sup> 1076: 酸化防止剤 (チバスペシャルティーカーミカル社製)

TMCH: 1, 1-ビス (4-ヘキシルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン

ネオセルボン<sup>TM</sup> N#5000: スルホヒドラジド系発泡剤 (永和化成工業社製)炭化ケイ素: 平均粒径 70  $\mu$ m水酸化アルミニウム: 平均粒径 2  $\mu$ m (チタネート処理)

【0078】

(考察)

上記第1表に記載の試験結果から理解されるように、実施例1では、6.9 N/cm<sup>2</sup>の荷重で20%の圧縮率を達成できたのに対して、比較例1では、約12倍の83.5 N

／ $\text{cm}^2$ の荷重が必要であった。このことから、実施例1で作製した熱伝導性発泡シートの場合、形状追従性に優れ、かつ実使用時に過度の荷重をかける必要がないこと、また、そのために、圧縮荷重による部品等に対する力学的負荷を小さく抑えることが可能であることが判明した。

#### 【0079】

また、熱抵抗に関して見た場合、実施例1と比較例1とではほぼ同じ熱抵抗が測定された。実施例1の熱伝導性発泡シートでは、気泡の含有に原因した熱抵抗の低下が通常考えられるものであるが、圧縮して使用されることで、気泡による熱抵抗に及ぼす悪影響が少なくなっていることが明らかとなった。

以上の結果より、実施例1の熱伝導性発泡シートは、圧縮特性に優れ、微細な凹凸を含むいろいろな表面形態に対する形状追従性が良好であり、しかも高熱伝導率を有するということが判明した。

#### 【0080】

##### 実施例2

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、発泡剤として、実施例1で使用したネオセルボン<sup>T M</sup> N#5000に代えて、KS（アゾ系／スルホヒドラジド系の複合発泡剤；永和化成工業社製）を同量（1.0重量部）で使用した。得られた熱伝導性発泡シートの厚さは、1.2mmであった。

#### 【0081】

得られた熱伝導性発泡シートについて、前記実施例1に記載の手順にしたがって空隙率、圧縮率20%で圧縮した時の荷重及び熱伝導性の3項目に関して試験したところ、次のような試験結果が得られた。

空隙率：27.3体積%

20%圧縮時の荷重：3.4N／ $\text{cm}^2$

熱抵抗：7.09degC・ $\text{cm}^2$ ／W

また、熱抵抗の測定において、7N／ $\text{cm}^2$ に代えて22N／ $\text{cm}^2$ の一定荷重をかけた状態で測定を行ったところ、熱抵抗は、6.08degC・ $\text{cm}^2$ ／Wであった。

#### 【0082】

##### 実施例3

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、発泡剤として、実施例1で使用したネオセルボン<sup>T M</sup> N#5000に代えて、セルパウダーE30（スルホヒドラジド系発泡剤とオレフィン樹脂の混合物；永和化成工業社製）を3.0重量部で使用した。また、得られたシート状成形体を160℃のオーブンで15分間加熱することにより熱重合反応を行った。得られた熱伝導性発泡シートの厚さは、1.2mmであった。

#### 【0083】

得られた熱伝導性発泡シートについて、前記実施例1に記載の手順にしたがって空隙率、圧縮率20%で圧縮した時の荷重及び熱伝導性の3項目に関して試験したところ、次のような試験結果が得られた。

空隙率：26.1体積%

20%圧縮時の荷重：3.8N／ $\text{cm}^2$

熱抵抗：6.36degC・ $\text{cm}^2$ ／W

また、熱抵抗の測定において、7N／ $\text{cm}^2$ に代えて22N／ $\text{cm}^2$ の一定荷重をかけた状態で測定を行ったところ、熱抵抗は、5.32degC・ $\text{cm}^2$ ／Wであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価であり、製造が容易であり、熱伝導性に優れていることに加えて、柔軟性及び密着性を同時に満足させることができかつ低荷重で部品に密着させることのできる熱伝導性シートを提供すること。

【解決手段】 シート形成性組成物が、少なくとも1種の（メタ）アクリル系単量体又はその部分重合体を含む熱重合性バインダ成分、熱伝導性フィラー、前記バインダ成分の熱重合開始剤、及び発泡剤を組み合わせる含んでなるように構成する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 3 7 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 9 0 5 6 4 3 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 4 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 4 4 - 1 0 0 0, セント  
ポール, スリーエム センター

氏 名

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー